

PUB. NO.: 03-040807 [JP 3040807 A]
PUBLISHED: February 21, 1991 (19910221)
INVENTOR(s): NAKAHARA FUMIO
MIYAZAKI HIROTOSHI
FUJIWARA NAOKI
KOWAKA TAKESHI
APPLICANT(s): KURARAY CO LTD [000108] (A Japanese Company or Corporation),
JP (Japan)
APPL. NO.: 01-172641 [JP 89172641]
FILED: July 03, 1989 (19890703)
INTL CLASS: [5] D01F-006/14
JAPIO CLASS: 15.1 (FIBERS -- Yarns & Ropes); 14.2 (ORGANIC CHEMISTRY --
High Polymer Molecular Compounds)
JOURNAL: Section: C, Section No. 828, Vol. 15, No. 173, Pg. 135, May
02, 1991 (19910502)

ABSTRACT

PURPOSE: To readily obtain the subject fiber useful as industrial materials and for reinforcing composite materials at a low cost by saponifying a polyvinyl ester having a high polymerization degree in a specific solvent and then spinning the resultant polyvinyl alcohol solution.

CONSTITUTION: A polyvinyl ester having a high polymerization degree of $\geq 1.4 \text{ dl/g}$ (preferably $\geq 3.2 \text{ dl/g}$) intrinsic viscosity is saponified in a sole solvent selected from among dimethyl sulfoxide, dimethylformamide, dimethylacetamide, N-methylpyrrolidone, 1-10C diamine compounds and 1-10C triamine compounds or a mixed solvent thereof with methanol, etc., containing a saponification catalyst (preferably an alkali metal carbonate) and a radical scavenger added thereto to provide a polyvinyl alcohol solution, which is then drawn under dry heat conditions of $\geq 200 \text{ deg.C}$ to afford the objective fiber having $\geq 15 \text{ g/dr}$ tensile strength of single yarn and $\geq 250 \text{ g/dr}$ initial elastic modulus.

Handwritten signature
11/30/07

⑫ 公開特許公報(A) 平3-40807

⑤ Int. Cl.³

D 01 F 6/14

識別記号

Z

庁内整理番号

7199-4L

⑬ 公開 平成3年(1991)2月21日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 高強力ポリビニルアルコール繊維の製造方法

⑮ 特 願 平1-172641

⑯ 出 願 平1(1989)7月3日

⑰ 発明者	中原	文夫	岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
⑰ 発明者	宮崎	弘年	岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
⑰ 発明者	藤原	直樹	岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
⑰ 発明者	小若	毅	岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
⑰ 出願人	株式会社クラレ		岡山県倉敷市酒津1621番地
⑰ 代理人	弁理士 本多 堅		

明 細 書

1. 発明の名称

高強力ポリビニルアルコール繊維の製造方法

2. 特許請求の範囲

- (1) 極限粘度が1.4dl/g以上の高重合度ポリビニルエステルをジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、炭素数1~10のジアミン化合物および炭素数1~10のトリアミン化合物から選ばれた少なくとも1種の溶媒を主体とする溶媒中でけん化することにより得られたポリビニルアルコール溶液を紡糸することを特徴とする高強力ポリビニルアルコール繊維の製造方法。
- (2) ポリビニルエステルの極限粘度が3.2dl/gより大である請求項1記載の製造方法。
- (3) 高強力ポリビニルアルコール繊維の単糸の引張強度が15g/dr以上で、かつ初期弾性率が250g/dr以上である請求項1記載の製造方法。
- (4) けん化の条件がポリビニルエステルの溶液を

脱酸後、けん化触媒として炭酸アルカリ金属塩を添加することを特徴とする請求項1記載の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

A. 産業上の利用分野

本発明は産業資材用および複合材強化用に適した単繊維の引張強度が15g/dr以上の高強力ポリビニルアルコール(以下ポリビニルアルコールをPVAと略記することがある。)繊維を製造する方法に関する。とくに詳しくは極限粘度が1.4dl/g以上の高重合度ポリビニルエステルをジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、炭素数1~10のジアミン化合物および炭素数1~10のトリアミン化合物から選ばれた少なくとも1種の溶媒を主体とする溶媒中でけん化することにより得られたPVA溶液をそのまま、紡糸原液として紡糸することによりPVAの重合度低下が少く高強力を発現しうるPVA繊維の製造方法に関するものである。(ここでポリビニルエステルの極限粘度

は、該ポリビニルエステルをけん化度99.0モル%以上にけん化した後、再酢化して得られたポリ酢酸ビニルについて、アセトン中で温度30℃で測定した値と定義する。)

B. 従来の技術

従来PVA繊維はポリアミド、ポリエステル、ポリアクリロニトリル系繊維に比べ強度、モジュラスが高く、その主用途である産業資材用繊維はもちろん最近ではアスベスト代替繊維としてセメント補強材に使用されている。

高強力PVA繊維を得る方法としては、高分子量ポリエチレンのゲル紡糸—超延伸の考え方を応用した高強力繊維あるいはその製造法が特開昭59-100710号公報、特開昭59-130314号公報あるいは特開昭61-108711号公報などで公知である。

しかしこれらの方法を本発明者らが検討したところ、特にPVAの重合度が高くなると、該PVAを溶剤へ均一に溶解させることが難しく、また苛酷な条件で溶解すると重合度が低下し、ひいては満足した繊維強度が得られないという事が判明

うことが多い。

このようにして溶解したPVA溶液から紡糸した場合には繊維構造に欠陥部を生じるためかあるいは高重合度PVAの分子量の低下や着色が生じ、満足した高強力PVA繊維は得られなかった。

C. 発明が解決しようとする課題

上記のごとく高強力PVA繊維を製造するために使用するPVAは高重合度であり、けん化度も99モル%以上と高いためにPVAの粉末の状態で高い結晶化が生じており有機溶剤への溶解性が問題とされていたが、本発明の目的はこのPVAの溶解工程をなくし、溶解工程で生ずるPVAの着色や分子量低下をなくし、さらにコスト的に有利な高強力PVA繊維を製造する方法を提供するものである。

D. 課題を解決するための手段

本発明者らは従来の高重合度PVAを使用したPVA繊維を製造する場合の上記欠点を解決すべく鋭意検討した結果、極限粘度が1.4dl/g以上の高重合度ポリビニルエステルをジメチルスルホキ

した。

またPVAの重合度が高くかつゲル化を起こすような貧溶剤を用いた場合、PVAの溶解性が低下し、均一に溶解しようと高温で長時間攪拌した場合はPVAの着色分解が起こるという問題が生じる。とくにエチレングリコール、グリセリンまたはジエチレングリコールなどの多価アルコールで高重合度PVAを溶解する場合、温度150~200℃で数時間から十数時間の溶解条件が必要であり、この溶液中のPVAは部分的に重合度の低下が生じており繊維にした場合に繊維強度の著しい低下につながるものである。

またPVAの良溶媒といわれるジメチルスルホキシドを用いてPVAを加熱溶解する場合でも高重合度で高けん化度のPVAの場合は溶解条件を苛酷にする必要があり、PVAの分子量の低下が大きい。とくにジメチルスルホキシド溶液中のPVAは加熱などにより分子量が大きく低下することが知られており(例えば高分子化学16, 217, (1959))、繊維にした場合に着色や強度低下を伴

シド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、炭素数1~10のジアミン化合物および炭素数1~10のトリアミン化合物から選ばれた少なくとも1種の溶媒を主体とする溶媒中でけん化することにより得られたPVA溶液を紡糸原液として用いて紡糸することにより、PVAの重合度低下や着色が少く高強力を発現しうる高強力PVA繊維の製造方法を見い出して本発明を完成させるに至った。

以下本発明の内容を更に詳細に説明する。

本発明の極限粘度が1.4dl/g以上である高重合度ポリビニルエステルはビニルエステルを塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法または乳化重合法によつて製造されるが重合方法に制限はなく任意の方法が可能である。とくに高重合度ポリビニルエステルを得るには低温で重合する必要がある。

かかるポリビニルエステルとしてはギ酸ビニル、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、バレリン酸ビニル、カブリン酸ビニル、ラクリン酸ビニル、ステアリン酸ビニル等のポリマーが挙げられるが、

とりわけ酢酸ビニルのポリマーが好ましい。

また本発明の効果を損わない範囲内で上記のビニルエステルモノマー類に共重合可能なモノマーを共重合した共重合体であることも差しつかえなく、これらモノマーとしては例えば、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、イタコン酸またはそのエステル、マレイン酸エステルまたは無水マレイン酸、(メタ)アクリルアミドまたはこれらの誘導体、塩化ビニル、フッ化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、アクリロニトリル、ビニルアルコキシシラン等が挙げられる。

該高重合度ポリビニルエステルの極限粘度は 1.4dl/g 以上であることが必要であり、極限粘度がこの値より小さなポリビニルエステルでは高強力PVA繊維が得られないので本発明の目的にそぐわない。

とくにポリビニルエステルの極限粘度は 3.2dl/g より大きいことがより好ましい。

本発明に用いる溶媒はメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N

ることがあるが、これらの非溶媒をけん化終了後に留去することにより均一透明な溶液が得られれば、これらの溶媒も使用できる。また本発明の効果を損わない範囲で上記以外の他の溶媒を併用することができ、その溶媒の種類や混合割合はとくに限定されるものではない。

けん化反応は上記の溶媒中で高重合度ポリビニルエステルをアルカリ触媒または酸触媒を用いてエステル交換反応および/または直接けん化反応によりけん化する通常の方法が用いられる。けん化触媒としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アミン類、アルカリ金属のアルコラート、炭酸アルカリ金属塩、炭酸水素アルカリ金属塩が好適に用いられるが、なかでも炭酸アルカリ金属塩がけん化中のPVAの重合度の低下が小さいためにとくに好ましい。

またけん化反応中に生じるPVAの着色や重合度の低下がないようとくに注意を要するが、そのためには脱酸素を十分に行ない、ハイドロキノンやハイドロキノンモノメチルエーテルなどのラジ

カル捕捉剤を反応系中に添加することがのぞましい。メチレンピロリドン、エチレンジアミン、プロピレンジアミンのようなジアミン化合物、ジエントリアミンなどのトリアミン化合物から選ばれた少くとも1種の溶媒が使用できるがとくにこのなかでジメチルスルホキシドが好ましい。溶媒は単独で使用することもできるが、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンまたはジエチレングリコールなどのアルコール類とかグリコール類あるいは場合によつては水や、酢酸、または酢酸メチルなどが混合溶媒として使用されてもよい。

本発明に用いる溶媒は極限粘度が 1.4dl/g 以上の高重合度ポリビニルエステルを溶解でき、さらにけん化した後に生成するPVAをも完全に溶解できることが必要である。高重合度ポリビニルエステルとPVAがともに溶解する溶媒であることが必要であるが、けん化中あるいはけん化後にPVAの非溶媒であるメタノールなどが多く併用されている場合には白濁したりPVAが沈殿分離す

ることがのぞましい。

得られたPVAのけん化度はとくに限定はないが98モル%以上が好ましい。

けん化後のPVA溶液はそのまま紡糸原液として使用されるが、けん化反応時に副製する酢酸、酢酸メチルおよび他の溶媒を減圧蒸留などの操作で分離したPVA溶液を紡糸原液として使用してもよい。

紡糸方法は湿式、乾式および乾湿式など通常用いられる方法で何んら支障はないが、特にゲル紡糸—超延伸の考え方では乾湿式紡糸が望ましい。凝固剤としてはメタノール、エタノール、ブタノールなどのアルコール類、アセトン、ベンゼン、トルエンなどあるいはこれらと溶剤との混合系、さらには飽和無機塩類水溶液、カセイソーダ水溶液などがあるが、本発明はこれに限定されるものではない。

紡糸された繊維からの溶剤除去は薬剤による抽出または/および乾燥により行なうのが一般的で

ある。本発明は溶剤を完全に除去する前または除去した後で、水系あるいは有機溶剤系の浴中で延伸しても何んら問題ないが、延伸温度は少なくとも最終的に200℃以上の乾熱で延伸し、総延伸倍率を15倍以上にする必要がある。最終的な延伸温度が200℃未満の場合は延伸に必要な分子鎖の動きが不十分で高倍率延伸が出来ず、また結晶化度が低下するため分子鎖の固定が不十分となり高強力繊維は得難くなる。

延伸温度は225～235℃が好ましい。245℃以上の延伸温度では分子鎖の素抜けが生じて延伸倍率が低下したり、着色分解が起って強度低下を招く。200℃以上の油浴中で延伸しても支障ないが、繊維に付着した油を除去する工程が必要になる。乾熱延伸は空気又は不活性ガスの雰囲気下で1段または2段以上の多段にて行なっても良いが、繊維損傷の点で非接触タイプの中空ヒーターを用いるのが好ましい。

総延伸倍率は15倍以上、好ましくは20倍以上、さらに好ましくは25倍以上である。高重合度P V

Aほど延伸倍率は低下するが目的としている単繊維強度が15g/dr以上の高強力繊維を得るためには15倍以上の延伸倍率が必要である。

E. 実施例

以下、実施例を挙げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらによつて何ら限定されるものではない。なお実施例中の「%」および「部」とはとくにことわりのない限り「重量%」および「重量部」をあらわす。

実施例1

酢酸ビニルを常法により、5℃で懸濁重合し、脱液、乾燥してポリ酢酸ビニルを得た。該ポリ酢酸ビニルを常法により、けん化度99.0モル%以上にけん化後、該P V A 0.1部を無水酢酸3部とピリジン2部の混合溶液中で、ときどき攪拌しながら温度105℃で20時間再酢化し、アセトン-エーテルおよびアセトン-水系で再沈精製をくり返し得られたポリ酢酸ビニルについてアセトン中で温度30℃で極限粘度を測定したところ、3.5dl/gであった。次に攪拌機と冷却管を備えた500ml容のガ

酢酸ビニルについて、アセトン中で温度30℃極限粘度を測定したところ3.4dl/gであった。

この反応液を減圧下で低沸留分であるメタノールおよび酢酸メチルなどを留去し紡糸原液とした。P V Aの濃度は5.2%であった。該溶液を40ホールのノズルより空気中に吐出させた後、ただちに、メタノール80部およびジメチルスルホキシド20部からなる温度5℃の浴に浸漬し、透明なゲル繊維にした後、メタノール抽出し、温度40℃で真空乾燥を行なった。次いで温度170～225℃の中空ヒーターで2段延伸することにより、単繊維引張強度22.7g/dr、初期弾性率520g/drの高強力P V A繊維を得た。

実施例2

酢酸ビニルを常法によりメタノール8%の系で温度40℃で溶液重合し、重合率24%で重合を停止した後、メタノール蒸気で未反応の酢酸ビニルを追出し、濃度22%のポリ酢酸ビニルのメタノールペーストを得た。このポリ酢酸ビニルの極限粘度を実施例1と同様の方法で測定したところ1.3dl

20 PVA

180 DMSO
37-MeOH

ラス製反応容器に上記ポリ酢酸ビニル20部、ジメチルスルホキシド180部およびメタノール37部を仕込み、ポリ酢酸ビニルを攪拌しながら溶解した後、窒素をバブリングして系中の酸素を除去した後、別途窒素で酸素を除去した炭酸カリウムの5%ジメチルスルホキシド溶液10部を添加し、温度60℃で30分間けん化反応を実施した。けん化触媒の炭酸カリウム添加30分後に1N-酢酸を添加して反応を停止した。けん化前、けん化反応中およびけん化後にわたって反応液は均一透明であった。この溶液の一部を取り出し水-アセトン系で再沈精製をくりかえした後さらにアセトンでソックスレー抽出を24時間行なった後、温度60℃で乾燥して白色粉末のP V Aを得た。得られたP V Aのけん化度を測定したところ99.7モル%であった。次にP V Aの極限粘度を以下の方法により測定した。該P V A 0.1部を無水酢酸3部とピリジン2部の混合溶液中で、ときどき攪拌しながら温度105℃で20時間再酢化し、アセトン-エーテルおよびアセトン-水系で再沈精製をくりかえし、得られたポリ

22%
PVAL
in MeOH

/gであつた。 *DMR*

実施例1で使用したガラス製反応容器へジメチルホルムアミド180部および濃度22%のポリ酢酸ビニルのメタノールペースト178部を混合して均一な溶液を得た。この溶液を減圧下で88部のメタノールを留去した後、至索置換し0.38gのナトリウムメチラートを添加した。温度60℃でけん化反応を行なつたが、けん化が進むにつれて系全体が増粘しゲル化気味になつたので、系の温度をメタノールを留去しながら温度95℃まで上げたところ、透明な均一なPVA溶液が得られた。この溶液の一部をとり実施例1と同様の方法によりPVAのけん化度と極限粘度を測定したところけん化度99.6モル%、および極限粘度1.8dl/gであり、溶解およびけん化により重合度の低下および着色はなかつた。

該PVA溶液を紡糸原液とし、該溶液を40ホールのノズルより空気中へ吐出させた後、ただちにメタノール70部およびジメチルホルムアミド30部よりなる温度5℃の浴に入れて冷却しゲル化させ

る金板づまりとか単糸切れが頻発するので1μのフィルターで加圧濾過して紡糸原液とした。この原液の一部を採取し溶解後のPVAの極限粘度を測定したところ2.3dl/gに低下していた。

実施例1の方法にしたがつて紡糸、乾燥および延伸を行なつて、PVA繊維を得た。単繊維強度および弾性率はそれぞれ13.8g/drおよび380g/drであり、うすく黄色に着色した。

比較例2

実施例2で得たポリ酢酸ビニルのメタノールペーストから通常のアルカリけん化を得ない、けん化度99.7モル%、極限粘度1.8dl/gのPVA粉末を得た。このPVA粉末をジメチルホルムアミドへ溶解し濃度10%の溶液を調製するため温度95℃で6時間攪拌加熱したが溶解しないため計16時間を要して原液を得た。溶解後のPVAの極限粘度は1.1dl/gに低下していた。実施例2の方法にしたがつてPVA繊維を調製し、物性を測定したところ単繊維強度10.8g/drおよび初期弾性率243g/drであり、実施例2と比較し大きく性能が低下

した。次いでメタノールによりジメチルホルムアミドを完全に抽出し、温度80℃の熱風でメタノールを蒸発させた。紡糸原糸はほぼ円型に近くデニール率はほとんどなかつた。得られた原糸を温度170℃と233℃の中空ヒータにて乾熱2段に延伸することにより総延伸倍率18.5倍で単繊維強度20.3g/dr、弾性率425g/drの高強力PVA繊維を得た。

比較例1

実施例1で重合して得たポリ酢酸ビニルをメタノールに溶解し、このメタノール溶液に温度40℃で水酸化ナトリウムの濃度10%のメタノール溶液を添加し(モル比0.03)、けん化反応を行つた。以下、実施例1と同様の方法により、PVAのけん化度および極限粘度を測定したところそれぞれ99.6モル%および3.4dl/gであつた。

得られたPVAをジメチルスルホキシドに濃度5%になるように温度95℃で6時間溶解した。溶解後みかけ上均一透明な液が得られたが褐色に着色しており、これをそのまま紡糸原液としたところ

していた。

F. 発明の効果

上記の実施例で明らかなとおり本発明は極限粘度1.4dl/g以上の高重合度ポリビニルエステルをジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、炭素数1~10のジアミン化合物および炭素数1~10のトリアミン化合物から選ばれた少なくとも1種の溶媒を主体とする溶媒中でけん化することにより得られたPVA溶液を紡糸原液として用いて紡糸することにより、高重合度で結晶化度の大きなPVAを溶解することにより生ずる重合度低下や着色が少なく、工業的規模で安定に容易に高強力PVA繊維を得ることのできる製造方法を提供し得るものである。極限粘度1.4dl/gとくに3.2dl/gより大きな高重合度のPVAの場合、紡糸原液を調製するために溶媒へ均一に溶解するのは種々の問題があり、溶解温度、時間および攪拌の問題とともにPVAの物性低下が大きかつた。このPVAの溶媒への溶解工程をなくし、繊維の物

性低下を小さくするとともに、この溶解工程に要する諸費用を大きく削減できコスト的にも有利にすることができる。

特許出願人 株式会社 クラレ
代理人 弁理士 本多 堅